



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 722 974 B 1**

⑩ **DE 696 05 216 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 J 9/00
C 08 J 9/18
C 08 L 51/04
C 08 L 25/02

DE 696 05 216 T 2

⑳ Deutsches Aktenzeichen: 696 05 216.4
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 96 100 358.9
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 11. 1. 1996
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 24. 7. 1996
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 24. 11. 1999
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20. 4. 2000

③⑩ Unionspriorität:

438395 13. 01. 1995 JP
25766695 04. 10. 1995 JP

⑦③ Patentinhaber:

Mitsubishi Chemical BASF Co. Ltd., Yokkaichi, JP

⑦④ Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

⑦② Erfinder:

Haraguchi, Kenji, c/o Mitsubishi Chem. BASF Co.,
Yokkaichi-shi, Mie, JP; Suzuki, Takanori, c/o
Mitsubishi Chem. BASF Co., Yokkaichi-shi, Mie, JP;
Furuichi, Mitsuo, c/o Mitsubishi Chem. BASF Co.,
Yokkaichi-shi, Mie, JP; Yamanaka, Hiromi, c/o
Mitsubishi Chem. BASF Co., Yokkaichi-shi, Mie, JP;
Tanaka, Masayuki, c/o Mitsubishi Chem. BASF Co.,
Yokkaichi-shi, Mie, JP

⑤④ Expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, geschäumte Partikel daraus und hieraus
hergestellte geschäumte Formkörper

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen
das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen
und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden
ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht
worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 05 216 T 2

13.12.99

1

13. Dez. 1999

Europäische Patentanmeldung
Nr. 96 100 358.9

66 286 n4/fi

B E S C H R E I B U N G

Die vorliegende Erfindung betrifft expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel zur Herstellung geschäumter Partikel, die als geschäumte Formkörper von hervorragendem äußeren Erscheinungsbild, hervorragender Schlagfestigkeit und Weichheit geeignet sind; und geschäumte Partikel und geschäumte Formteile, die aus den expandierbaren Partikeln erhalten werden.

Polystyrolschaum zeichnet sich durch hervorragende Polster- und Wärmeisolationseigenschaften und eine einfache Formgebung aus und wird als Verpackungsmaterial oder Wärmeisulationsmaterial vielfältig angewendet. Er ist jedoch aufgrund unzureichender Schlagfestigkeit oder Weichheit bruchanfällig, so dass er z.B. zur Verpackung von Präzisionsteilen ungeeignet ist. Obwohl geschäumte Polyolefinharze hervorragende Schlagfestigkeit und Weichheit aufweisen, erfordern sie großangelegte Produktionsmöglichkeiten und müssen, von Natur aus, vom Hersteller zum Verarbeiter in Form von geschäumten Partikeln transportiert werden, so dass ein Anstieg der Produktionskosten resultiert.

In den vergangenen Jahren wurden geschäumte Materialien, die aus mit Kautschuk modifiziertem Styrolharz erhalten wurden, das durch Massenpolymerisation oder Suspensionspolymerisation eines Styrolmonomers in Gegenwart eines Butadien-Kautschuks als Grundharz hergestellt wurde, vorgeschlagen, um eine einfache Formgebung und verbesserte Schlagfestigkeit gegenüber herkömmlichem Polystyrolharzschaum zu erzielen, wie in JP-B-47-18428 und JP-B-51-46536 offenbart (der hierin

verwendete Ausdruck "JP-B" bedeutet "geprüfte, veröffentlichte japanische Patentanmeldung"). Der Grad der Verbesserungen in diesen Materialien ist jedoch noch unzureichend.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um die obigen Probleme zu lösen, und haben im Ergebnis gefunden, dass expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, die einen spezifischen Kautschukbestandteil und ein Styrolharz umfassen und einen begrenzten Mineralölgehalt aufweisen, geschäumte Harzpartikel liefern, die geschäumte Formkörper liefern, die ein hervorragendes Erscheinungsbild und eine hervorragende Schlagfestigkeit und Weichheit aufweisen, und somit die vorliegende Erfindung getätigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, die ein mit Kautschuk modifiziertes Styrolharz umfassen, das ein Styrolharz umfasst, in dem 8 bis 15 Gew.-% eines Kautschukbestandteiles dispergiert sind, der aus einem konjugierten Dien-Kautschuk besteht, der eine 1,4-cis-Struktur in einem Anteil von nicht weniger als 79 % aufweist, wobei der genannte konjugierte Dien-Kautschuk in Form von Partikeln, die eine durchschnittliche Teilchengröße von 1,5 bis 3,0 μm aufweisen, vorliegt, das genannte mit Kautschuk modifizierte Styrolharz einen Mineralölgehalt von nicht mehr als 3,0 Gew.-% und ein Z-durchschnittliches Molekulargewicht von 350.000 oder mehr aufweist, und die genannten expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel 1 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels enthalten, und einen internen Wassergehalt von nicht mehr als 0,2 Gew.-% aufweisen.

13.10.99

Das flüchtige Treibmittel besteht vorteilhafterweise hauptsächlich aus Butan.

Es ist bevorzugt, dass die expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel weiterhin mindestens ein organisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen und Carbonsäureestern, die einen Siedepunkt von nicht weniger als 80°C aufweisen, enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin geschäumte, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, die durch Aufschäumen der obengenannten expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel unter Wärmezufuhr erhalten werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin geschäumte Formkörper, die eine Dichte von 10 bis 600 kg/m³ aufweisen und die obengenannten geschäumten, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel umfassen.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel umfassen ein Styrolharz, in dem 8 bis 15 Gew.-% eines Kautschukbestandteiles dispergiert sind, der aus einem teilchenförmigen konjugierten Dien-Kautschuk, der eine 1,4-cis-Struktur in einem Anteil von nicht weniger als 70 % und eine durchschnittliche Teilchengröße von 1,5 bis 3,0 µm aufweist, besteht.

Der Kautschukbestandteil im mit Kautschuk modifizierten Styrolharz besteht aus einem konjugierten Dien-Kautschuk, der eine 1,4-cis-Struktur in einem Anteil von nicht weniger als 70 %, bevorzugt nicht weniger als 80 %, besonders bevorzugt nicht weniger als 90 % aufweist. Wenn der Anteil der 1,4-cis-Struktur zu gering ist, weisen die geschäumten Formkörper,

die aus dem resultierenden, mit Kautschuk modifiziertem Styrolharz erhalten werden, unzureichende Weichheit oder unzureichende Schlagfestigkeit auf.

Konjugierter Dien-Kautschuk, der eine 1,4-cis-Struktur in einem Anteil von nicht weniger als 70 % aufweist, kann z.B. durch ionische Koordinationspolymerisation eines konjugierten Diens in Gegenwart eines Seltenerdmetallkatalysators (Ordnungszahl 21, 39, 57 bis 62), bevorzugt eines Katalysators, der Cer-Gruppe (Ordnungszahl 57 bis 62), erhalten werden. Der Seltenerdmetallkatalysator umfasst im wesentlichen (a) eine Seltenerdmetallverbindung, dargestellt durch die Formel MR_3 (worin M ein Seltenerdmetallelement und R ein reaktiver Rest einer organischen Säure ist), (b) eine Organoaluminiumverbindung und (c) eine Halogenverbindung. Die organische Säure, die die Seltenerdmetallverbindung bildet, schließt organische Verbindungen, die ein aktives Wasserstoffatom, das durch ein Seltenerdmetall ersetzt werden kann, aufweisen, ein, wie Carbonsäuren, Alkohole und Amine (siehe JP-A-55-66903 und JP-A-60-23406 (der hierin verwendete Ausdruck "JP-A" bedeutet "ungeprüfte, veröffentlichte japanische Patentanmeldung")).

Der Anteil der 1,4-cis-Struktur im konjugierten Dien-Kautschuk ist der Anteil der 1,4-cis-Struktur an den gesamten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im konjugierten Dien-Kautschuk, der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden kann.

Der konjugierte Dien-Kautschuk kann entweder durch Homopolymerisation eines konjugierten Dienmonomers, wie Butadien, Isopren oder Chloropren, oder durch Copolymerisation einer geeigneten Kombination dieser Monomere erhalten werden. Kautschuk, der durch Homopolymerisation von Butadien erhalten wird, ist aufgrund der Einfachheit mit

Styrol Pfropfpolymere zu bilden, und seiner guten Verfügbarkeit im industriellen Maßstab bevorzugt.

Der Gehalt an konjugiertem Dien-Kautschuk im mit Kautschuk modifizierten Styrolharz beträgt 8 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt 11 bis 13 Gew.-%. Wenn der Gehalt an konjugiertem Dien-Kautschuk weniger als 8 Gew.-% beträgt, kann keine ausreichende Weichheit und Schlagfestigkeit erhalten werden. Wenn er 15 Gew.-% übersteigt, wird keine weitere Verbesserung der Festigkeit erzielt und die hieraus erhaltenen geschäumten Partikel weisen eine beträchtlich verschlechterte Formbarkeit auf, so dass nur geschäumte Formteile erhalten werden, die den Nachteil aufweisen, dass sie an der Oberfläche geschmolzen sind usw.

Der teilchenförmige konjugierte Dien-Kautschuk weist eine Teilchengröße von 1,5 bis 3,0 μm , bevorzugt 2,0 bis 2,8 μm , auf. Wenn die Teilchengröße kleiner als 1,5 μm ist, kann eine unzureichende Schlagfestigkeit resultieren. Wenn sie 3,0 μm übersteigt, bilden die Partikel keine stabilen Zellen und neigen zum Schrumpfen.

Die durchschnittliche Teilchengröße hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie dem Rührertyp des Polymerisationsgefäßes der Styrolpolymerisation, der Anzahl der Umdrehungen des Rührers, der Rührzeit und der Polymerisationstemperatur, und kann nicht durch einen einzelnen Faktor eingestellt werden. Eine durchschnittliche Teilchengröße, die in den obigen Bereich fällt, kann sichergestellt werden, indem solche Bedingungen eingestellt werden, die den Kautschuk während der Polymerisation einer Scherspannung aussetzen, wie die Anzahl der Umdrehungen beim Rühren.

In der vorliegenden Erfindung wird die durchschnittliche Teilchengröße der dispergierten Teilchen des konjugierten Dien-Kautschuks mit Hilfe der folgenden Gleichung auf der Basis einer Messung des Teilchendurchmessers von 100 bis 200 Kautschukteilchen in einem Transmissions-Elektronenmikroskop berechnet:

$$\text{Durchschnittliche Teilchengröße} = \sum NiD^2 / \sum NiD$$

(worin Ni die Anzahl der Kautschukteilchen und D den Durchmesser eines Kautschukteilchen darstellen)

Das Styrolharz im mit Kautschuk modifizierten Styrolharz weist ein Z-durchschnittliches Molekulargewicht von 350.000 oder mehr, bevorzugt 400.000 oder mehr, auf. Wenn das Z-durchschnittliche Molekulargewicht geringer als 350.000 ist, tendiert das resultierende geschäumte Material dazu, eine schlechte Schlagfestigkeit oder Weichheit aufzuweisen.

Die expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel der vorliegenden Erfindung weisen einen Mineralölgehalt von nicht mehr als 3,0 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 2,0 Gew.-%, bezogen auf das mit Kautschuk modifizierte Styrolharz, auf und enthalten 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, eines flüchtigen Treibmittels.

Wenn der Mineralölgehalt in den Teilchen 3,0 Gew.-% übersteigt, neigt das resultierende geschäumte Material zum Schrumpfen oder Verformen.

Die expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel weisen einen internen Wassergehalt von nicht mehr als 0,2 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 0,1 Gew.-%, auf. Wenn der interne Wassergehalt in den Partikeln 0,2 Gew.-% übersteigt, weisen die geschäumten Partikel eine verringerte Zellgröße auf und neigen zum Schmelzen oder

Schrumpfen an der Oberfläche des geformten Artikels, während sie durch Ausschäumen geformt werden, so dass ein schlechtes Erscheinungsbild resultiert. Weiterhin werden in dem Fall, in dem Partikel, die einen hohen internen Wassergehalt aufweisen, in Kombination mit Butan, das als Treibmittel, das hervorragende Formgebungseigenschaften aufweist, bekannt ist, eingesetzt werden, die Zellen der unter Anwendung von Wärme geschäumten Partikel sehr fein, und die Formkörper, die hieraus erhalten werden, neigen dazu, ein verschlechtertes Erscheinungsbild aufzuweisen. In diesem Fall ist es schwierig, Butan als Hauptbestandteil des Treibmittels einzusetzen, so dass oftmals keine andere Möglichkeit besteht als n-Pentan einzusetzen, das die Zellen nicht so fein macht. Obwohl das Erscheinungsbild der Formkörper verbessert ist, ist der Einsatz von n-Pentan als Treibmittel jedoch begrenzt, wenn eine gesteigerte Produktivität zu erzielen ist, da die Abkühlzeit nach der Erwärmung der geschäumten Partikel in einer Form relativ lang ist. Das obengenannte Problem kann durch Kontrolle des internen Wassergehaltes gelöst werden. Das heißt, mit dem so kontrollierten internen Wassergehalt können Formkörper unter Erhöhung der Produktivität erhalten werden, die ein zufriedenstellendes Erscheinungsbild aufweisen.

Eine Kombination von Butan und einer organischen Verbindung, die einen Siedepunkt von nicht höher als 80°C aufweist, wie Propan, n-Pentan, Isopentan, Neopentan, Cyclopentan, Hexan, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlortetrafluorethan, Chlormethan, Chlorethan, Dichlormethan, Methanol und Diethylether, kann als flüchtiges Treibmittel eingesetzt werden. Wenn der oben beschriebene interne Wassergehalt 0,2 Gew.-% oder weniger ist, ist eine Mischung, die Butan (d.h. eine Kohlenwasserstoffverbindung, die 4 Kohlenstoffatome aufweist, d.h. n-Butan, Isobutan usw.) als Hauptkomponente, d.h. in einem Anteil von mindestens 50

Gew.-% enthält, zur Aufrechterhaltung ausreichender Schäumungseigenschaften und zur Verringerung des Formgebungszyklus bevorzugt. Ein gemischtes Treibmittel, das aus etwa 70 % n-Butan und etwa 30 % Isobutan besteht, ist industriell erhältlich.

Weiterhin ist ein gemischtes Treibmittel, das mindestens ein organisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen und Carbonsäureestern, die einen Siedepunkt von nicht weniger als 80°C aufweisen, insbesondere in einer Menge von nicht mehr als 1 Gew.-%, enthält, für den Erhalt verbesserter Schäumungseigenschaften bevorzugt. Beispiele einsetzbarer Kohlenwasserstoffe, die einen Siedepunkt von nicht weniger als 80°C aufweisen, sind Cyclohexan, Heptan, Octan, Xylol, Toluol und Ethylbenzol, wobei aus Sicherheitsgründen Cyclohexan besonders bevorzugt ist. Beispiele einsetzbarer Carbonsäureester, die einen Siedepunkt von nicht weniger als 80°C aufweisen, sind Dioctylphthalat, Diheptylphthalat, Dioctyladipat und Diethylenglykoldibenzoat. Die Zugabe dieser organischen Lösungsmittel in einer Menge, die 1 Gew.-% übersteigt, ist ziemlich unvorteilhaft, da die notwendige Abkühlzeit in einem Formgebungszyklus erhöht werden würde, so dass die Tendenz besteht, das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht zu erreichen.

Das mit Kautschuk modifizierte Styrolharz, das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, wird durch Auflösen des obengenannten spezifischen, konjugierten Dien-Kautschuks in einem Styrolmonomer, wie Styrol, p-Methylstyrol und α -Methylstyrol und Massenpolymerisation, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Massensuspensionspolymerisation usw. in Gegenwart einer Azoverbindung wie Azobisisobutyronitril, oder einem Peroxid,

wie Benzoylperoxid oder t-Butylperoxybenzoat, der Monomermischung erhalten.

Das mit Kautschuk modifizierte Styrolharz kann weiterhin anorganische Füllstoffe, wie Talk, Ton, Calciumcarbonat und Titanoxid; Antioxidantien, antistatische Mittel, UV-Absorbentien; Gleitmittel wie Ruß, Aluminiumstearat, Zinkstearat und Aluminium-p-t-butylbenzoat und Flammverzögerer, wie tris(Dibrompropyl)phosphat, Pentabromdiphenylether, Tetrabrombutan, Dibromethylbenzol und 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclodecan enthalten.

Das expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharz kann z.B. durch ein Verfahren erhalten werden, das das Granulieren einer schmelzgekneteten Verbindung aus einem Extruder durch Stranggranulieren, Unterwassergranulieren, Heißgranulieren usw., so dass mit Kautschuk modifiziertes Styrolharzgranulat erhalten wird, das eine Granulatgröße von 0,5 bis 5 mm aufweist, das Dispergieren des Granulates in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines Suspendiermittels in einem geschlossenen Gefäß, um das Granulat mit einem Treibmittel zu versetzen, umfasst, oder durch ein Verfahren, das das innige Schmelzkneten der Verbindung zusammen mit einem Treibmittel in einem Extruder, das Extrudieren der Verbindung durch die Düsen der Düsen Spitze und unverzügliches Einleiten der extrudierten Stränge in Wasser zum Quenchen und das Granulieren in nichtexpandiertem Zustand umfasst.

Insbesondere kann ein erfindungsgemäßes expandierbares, mit Kautschuk modifiziertes Styrolharz, das einen kontrollierten internen Wassergehalt aufweist und in der Lage ist, Formkörper mit hervorragendem äußeren Erscheinungsbild zu liefern, durch ein Verfahren erhalten werden, das das Granulieren einer schmelzgekneteten Verbindung aus einem Extruder durch Stranggranulieren, Unterwassergranulieren,

Heißgranulieren usw., so dass mit Kautschuk modifiziertes Styrolharzgranulat, das eine Granulatgröße von 0,5 bis 5 mm aufweist, erhalten wird, das Dispergieren des Granulates in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines Suspendiermittels in einem geschlossenen Gefäß und das Versetzen des Granulats mit einem Treibmittel in Gegenwart von 0,01 bis 2,0 mol/l, bezogen auf das wässrige Medium, eines Elektrolyten umfasst.

Die expandierbaren, mit Styrol modifizierten Styrolharzpartikel der vorliegenden Erfindung werden durch Erwärmen geschäumt, um mit Kautschuk modifizierte, geschäumte Styrolharzpartikel zu erhalten. Die Wärmeschäumung der expandierbaren Harzpartikel kann z.B. durch Erwärmen mit Dampf usw. auf eine Temperatur in der Nähe des Glasübergangspunktes des mit Kautschuk modifizierten Styrolharzes (etwa 100°C) durchgeführt werden.

Die resultierenden geschäumten, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel können unter Einsatz einer Formgebungsvorrichtung, die für die Herstellung von geschäumten Polystyrolformkörpern eingesetzt wird, geformt werden. Genauer gesagt werden geschäumte Partikel in eine Form gefüllt, durch Erwärmung mittels Dampf werden die geschäumten Partikel verschmolzen, und nach Abkühlung für eine vorgeschriebene Zeitdauer werden die geschäumten Formkörper aus der Form entnommen. Das Formen der erfindungsgemäßen geschäumten Partikel kann nach einer verkürzten Abkühlzeit beendet werden, und der resultierende Formkörper weist ein Schäumungsverhältnis von 50 auf und besitzt, nachdem er bei 23°C für 24 Stunden nach dem Entnehmen aus der Form ruhengelassen wurde, hervorragende Schlagfestigkeit, d.h. eine 50%ige Fehlerhöhe von 35 bis 45 cm, hervorragende Weichheit von 50 bis 80 mm und hervorragendes Aussehen in guter Abstimmung, wie durch die nachfolgend beschriebenen Beispiele demonstriert wird.

Die vorliegende Erfindung wird nun durch die Beispiele detaillierter verdeutlicht, sie ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

BEISPIEL 1

Ein in der nachstehenden Tabelle 1 beschriebenes mit Kautschuk modifiziertes Styrolharz, das eine Kautschukkomponente enthielt, die zu 100 % aus Butadien-Kautschuk als konjugiertem Dien-Kautschuk bestand, wurde in einem Einschncken-Extruder, der einen Bohrungsdurchmesser von 30 mm aufwies, geschmolzen und durch Unterwassergranulieren granuliert, um kugelförmige Partikel zu erhalten, die jeweils 1,4 mg wogen. In einen mit einem Rührer ausgestatteten 3 Liter-Autoklaven wurden 600 g der resultierenden, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel, 900 g entionisiertes Wasser, 4,0 g Natriumpyrophosphat, 8,0 g Magnesiumsulfat, 0,45 g Natriumdodecylsulfat und 9,0 g Natriumsulfat gegeben. Der Inhalt wurde über eine Stunde auf 120°C aufgeheizt. Beim Erreichen von 120°C wurden 58 g Pentan zugefügt. Der Inhalt wurde für 10 Stunden bei 120°C belassen und dann auf 30°C abgekühlt. Das zugefügte Pentan bestand aus 80 % n-Pentan und 20 % Isopentan.

Die expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel wurden aus dem Autoklaven genommen, und an der Oberfläche haftendes Magnesiumpyrophosphat wurde durch Ablösen mit Salpetersäure entfernt. Die Partikel wurden mit Wasser gewaschen und zentrifugiert. Die gesammelten Partikel wurden in einen zylindrischen Metallbehälter gegeben, der einen Innendurchmesser von 10 cm und eine Höhe von 25 cm aufwies und an beiden Enden mit einem Metallnetz verschlossen war, das eine Öffnung von 0,1 mm aufwies, und getrocknet, indem getrockneter Stickstoff bei 20°C durch den Boden des

Zylinders mit einer Fließgeschwindigkeit von 500 l/min für 10 Minuten geblasen wurde.

Einhundert Gewichtsteile der resultierenden expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel wurden mit 0,06 Gewichtsteilen Zinkstearat als Antiblockmittel und 0,04 Gewichtsteilen Bis(hydroxyethyl)alkylamin als antistatischem Mittel gemischt. Die so beschichteten Partikel wurden in einen 30 Liter fassenden Vorschäumer gegeben und, ausgehend vom unteren Teil, wurde Dampf unter einem Druck von 1,0 kgf/cm² eingeblasen, um thermisch geschäumte, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikelm, die ein Gewicht von 20 kg/m³ aufweisen, zu erhalten.

Die resultierenden, geschäumten Partikel wurden in eine Form gefüllt, mit Dampf unter einem Druck von 0,7 kgf/cm² für 20 Sekunden erwärmt, mit Wasser für 5 Sekunden abgekühlt und für eine vorgeschriebene Zeitdauer abkühlen gelassen, um geschäumte Formkörper zu erhalten.

Die Teilchengröße des Kautschuks, der Butadiengehalt, die Mikrostruktur des Butadien-Kautschuks und das Z-durchschnittliche Molekulargewicht des mit Kautschuk modifizierten Styrolharzes und der interne Wassergehalt und die Menge und Zusammensetzung des flüchtigen Treibmittels in den oben erhaltenen expandierbaren Harzpartikeln, das äußere Erscheinungsbild der geschäumten Formkörper, die Zeit, für die die geschäumten Formkörper abkühlen gelassen wurden (Abkühlzeit), die Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Schlagfestigkeit (50 % Fehlerhöhe) und Weichheit der geschäumten Formkörper wurden entsprechend der folgenden Verfahren bestimmt.

Messung der Teilchengröße des Kautschuks des mit Kautschuk modifizierten Styrolharzes:

Der Teilchendurchmesser von 100 bis 200 Kautschukteilchen wurde in einem Transmissions-Elektronenmikroskop gemessen, und die durchschnittliche Teilchengröße wurde mittels $\sum NiD^2 / \sum NiD$ (worin Ni die Anzahl der Kautschukteilchen darstellt und D den Durchmesser der Kautschukteilchen darstellt) berechnet.

Bestimmung des Butadiengehaltes und der Mikrostruktur des Butadien-Kautschuks:

Das mit Kautschuk modifizierte Styrolharz wurde in einer Konzentration von 10 Gew.-% in deuteriertem Chloroform gelöst und ein ^{13}C -NMR-Spektrum bei 67,8 MHz unter Einsatz von Tetramethylsilan als internem Standard (δ 0,0 ppm) aufgenommen, um den Butadiengehalt und die Mikrostruktur des Butadien-Kautschuks zu bestimmen.

Messung des Z-durchschnittlichen Molekulargewichtes:

Das mit Kautschuk modifizierte Styrolharz wurde in einer 0,25 Gew.-%igen Chloroformlösung gelöst. Unlösliche Rückstände wurden durch Filtration entfernt, und das Filtrat wurde einer Gelpermeationschromatographie unterzogen.

Messung des internen Wassergehaltes:

Nach dem Trocknen wurden die expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel in getrocknetem Toluol gelöst und der Wassergehalt wurde durch das Karl-Fischer-Verfahren gemessen.

Messung der Menge des flüchtigen Treibmittels:

Eine gewogene Probe wurde für 4 Stunden bei 120°C erwärmt und erneut gewogen. Das Verhältnis (%) des Gewichtsverlustes durch das Erwärmen zum Probengewicht vor dem Erwärmen wurde als Menge des flüchtigen Treibmittels herangezogen.

Zusammensetzung des flüchtigen Treibmittels:

Ein Gramm einer Probe wurde in 20 ml Dimethylformamid gelöst und einer Gaschromatographie unterzogen, um die Zusammensetzung des Treibmittels zu bestimmen.

Äußeres Erscheinungsbild:

Das Erscheinungsbild der geschäumten Formkörper wurde visuell betrachtet und gemäß dem folgenden Bewertungssystem beurteilt.

- A ... Geschrumpfte oder geschmolzene Stellen oder Spalten werden kaum beobachtet.
- B ... Geschrumpfte oder geschmolzene Stellen oder Spalten werden beobachtet.
- C ... Beträchtliche geschrumpfte oder geschmolzene Stellen oder Spalten werden beobachtet.

Abkühlungszeit:

Zeit, die für einen Formkörper notwendig ist, um eine den internen Ausmaßen der Form (50,7 mm) entsprechende Dicke aufzuweisen. Wenn die Abkühlzeit kürzer als notwendig ist, würde sich der Formkörper nach dem Entnehmen aus der Form vergrößern.

Druckfestigkeit:

Ein 50 mm langes, 50 mm breites und 25 mm dickes Teststück, das aus einem geschäumten Formkörper ausgeschnitten wurde, wurde einem Drucktest gemäß JIS Z0234 unterworfen, um die Druckfestigkeit (kgf/cm^2) zu messen.

Biegefestigkeit:

Die Biegefestigkeit (kgf/cm^2) eines 300 mm langen, 75 mm breiten und 25 mm dicken Teststückes, das aus dem geschäumten Formkörper ausgeschnitten wurde, wurde gemäß JIS A 9511 gemessen.

50 % Fehlerhöhe:

Fünzig (50) % Fehlerhöhe bedeutet die Höhe, die einen Schaden an 50 % der Anzahl der Teststücke verursacht, die in einem Stoßtest unter Einsatz eines fallende Gewichtes getestet werden. Eine Stahlkugel, die 255 g wog, wurde auf ein 200 mm langes, 40 mm breites und 25 mm dickes Teststück, das aus einem geschäumten Formkörper ausgeschnitten, fallengelassen, und die 50 % Fehlerhöhe wurde gemäß JIS K7211 gemessen.

Weichheit:

Der geschäumte Formkörper wurde in ein Teststück von 200 mm Länge, 30 mm Breite und 20 mm Dicke geschnitten. Der mittlere Teil des Teststückes wurde auf die gekrümmte Oberfläche eines Zylinders, der einen Durchmesser aufwies, der in 10 mm Abständen von 10 mm bis 100 mm variierte, gelegt und beide Enden des Teststückes wurden in etwa 5 Sekunden um den Zylinder gebogen. Der Test wurde wiederholt, indem der Durchmesser des Zylinders, beginnend mit 100 mm in abnehmender Richtung verändert wurde, bis das Teststück brach. Der Durchmesser des Zylinders, mit dem das Teststück brach, wurde aufgezeichnet. Die Weichheit des Teststückes wurde anhand des Durchschnittes (mm) der gemessenen Werte von 10 Teststücken pro Probe beurteilt. Je kleiner der Wert desto besser die Weichheit.

BEISPIELE 2 UND 3 UND VERGLEICHBSBEISPIELE 1 BIS 3

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass mit Kautschuk modifizierte Styrolharze, deren Zusammensetzung (mit Ausnahme des Treibmittels) in Tabellen 1 und 3 gezeigt ist, eingesetzt wurden.

Die in den vorangegangenen Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 2 und 4 gezeigt.

BEISPIEL 4

Das in Tabelle 1 gezeigte, mit Kautschuk modifizierte Styrolharz wurde in einem Einschncken-Extruder, der einen Bohrungsdurchmesser von 30 mm aufwies, geschmolzen und mittels eines Unterwassergranulierers in kugelförmige Partikel, die jeweils etwa 1,4 mg wogen, granuliert. 600 g der resultierenden Harzpartikel, 900 g entionisiertes Wasser, 4,0 g Natriumpyrophosphat, 8,0 g Magnesiumsulfat, 0,45 g Natriumdodecylsulfat und 9,0 g Natriumsulfat wurden in einen 3 Liter-Autoklaven, der mit einem Rührer ausgestattet war, gegeben, und über einen Zeitraum von 1 Stunde auf 100°C erwärmt. Beim Erreichen von 100°C wurden 23 g Pentan und 40 g Butan dazu gegeben, und die Mischung wurde bei dieser Temperatur für 5 Stunden belassen. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 120°C erhöht, bei der die Mischung für 2 Stunden belassen wurde, gefolgt vom Abkühlen auf 30°C. Die resultierenden expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel wurden in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Das oben eingesetzte Pentan bestand aus 80 % n-Pentan und 20 % Isopentan, und das oben eingesetzte Butan bestand aus 70 % n-Butan und 30 % Isobutan.

BEISPIEL 5

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung des mit Kautschuk modifizierten Styrolharzes wie in der unten stehenden Tabelle 2 gezeigt, verändert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind auch in Tabelle 2 gezeigt.

BEISPIEL 6

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 22 g Pentan und 38 g Butan als Treibmittel und weiterhin 7 g Cyclohexan eingesetzt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

BEISPIEL 7

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 54 g Butan als Treibmittel und weiterhin 7 g Cyclohexan eingesetzt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

BEISPIEL 8

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass 72 g Butan als Treibmittel eingesetzt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

BEISPIEL 9

600 g der Harzpartikel, die in Beispiel 4 eingesetzt wurden, 900 g entionisiertes Wasser, 4,5 g Tricalciumphosphat und 0,027 g Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in einen 3 Liter-Autoklaven, der mit einem Rührer ausgestattet war, gegeben und in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 4 behandelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

VERGLEICHBSBEISPIELE 4 BIS 6

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass das in Tabelle 3 gezeigte mit Kautschuk modifizierte Styrolharz eingesetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 1

Beispiel Nr.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9*
Harzzusammensetzung:									
Butadiengehalt (%)	9	9	12	12	9	12	12	12	12
Anteil der cis-Form (%)	96	81	94	98	96	98	98	98	98
Größe d. Kautschukpartikel (μm)	2,0	2,2	2,6	2,6	2,0	2,6	2,6	2,6	2,6
Mineralölgehalt (%)	0,2	1,0	1,0	1,0	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Z-durchschnittliches Molekulargewicht ($\times 10^4$)	37	45	45	43	37	43	43	43	43

Expandierbares Harz:

Interner Wassergehalt (%)	0,04	0,05	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,26
Gehalt an flüchtigem Treibmittel (%)	7,0	6,6	6,7	7,2	7,0	7,0	7,2	7,9	7,3

Zusammensetzung des Treibmittels (%):

Isobutan	-	-	-	19,1	18,2	17,8	33,3	34,1	18,4
n-Butan	-	-	-	39,3	37,5	35,5	66,7	65,9	38,3
Isopentan	19,1	19,0	19,7	8,2	8,8	9,3	0,0	0,0	7,4
n-Pentan	80,9	81,0	80,3	33,4	35,5	37,4	0,0	0,0	35,9

Organisches Lösungsmittel (Cyclohexan) (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,9	0,0	0,0
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

* Außerhalb der Erfindung

TABELLE 2

Beispiel Nr.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9*
Ausdehnungsverhältnis	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Äußeres Erscheinungsbild	A	A	A	A	A	A	A	A	B
Abkühlzeit (sec)	112	122	120	57	63	101	82	20	58
5 % Druckfestigkeit (kgf/cm ²)	1,0	1,0	0,9	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,0
Biegefestigkeit (kgf/cm ²)	2,6	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,7	2,6	2,6
50 % Fehlerhöhe (cm)	38	41	42	41	38	42	41	39	39
Weichheit (mm)	76	67	54	63	74	56	63	66	66

* Außerhalb der Erfindung

13.12.99

TABELLE 3

	Vergleichsbeispiel Nr.					
	1	2	3	4	5	6
Harzzusammensetzung:						
Butadiengehalt (%)	8	5	9	8	8	9
Anteil der cis-Form (%)	92	92	93	96	27	93
Größe der Kautschukpartikel (μm)	3,5	2,1	2,6	1,1	2,2	2,5
Mineralölgehalt (%)	0,2	0,5	4,0	0,2	0,2	4,0
Z-durchschnittliches Molekulargewicht ($\times 10^4$)	48	39	45	32	42	40
Expandierbares Harz:						
Interner Wassergehalt (%)	0,04	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03
Gehalt an flüchtigem Treibmittel (%)	7,1	7,3	6,7	7,1	7,4	6,7
Treibmittelzusammensetzung:						
Isobutan	-	-	-	18,1	19,3	18,8
n-Butan	-	-	-	36,2	40,2	38,7
Isopentan	18,9	18,5	19,0	9,1	6,9	8,3
n-Pentan	81,1	81,5	81,0	36,6	33,6	34,2
Organisches Lösungsmittel						
(Cyclohexan) (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

TABELLE 4

	Vergleichsbeispiel Nr.					
	1	2	3	4	5	6
Ausdehnungsverhältnis	40	50	30	50	50	45
Äußeres Erscheinungsbild	B	A	C	A	A	C
Abkühlzeit (sec)	-	113	-	71	69	-
5 % Druckfestigkeit (kgf/cm ²)	-	1,3	-	1,2	1,1	-
Biegefestigkeit (kgf/cm ²)	-	3,1	-	2,5	2,8	-
50 % Fehlerhöhe (cm)	-	28	-	31	30	-
Weichheit (mm)	-	98	-	92	93	-

Wie aus den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen im Hinblick auf die Ergebnisse der Tabelle 4 ersichtlich ist, liefern die expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel, die in Beispielen 1 bis 9 erhalten wurden, und die alle Anforderungen der vorliegenden Erfindung erfüllen, geschäumte Formkörper, die ein hervorragendes Erscheinungsbild und eine hervorragende Festigkeit aufweisen.

Andererseits ist ersichtlich, dass die geschäumten Formkörper, die unter Einsatz des mit Kautschuk modifizierten Styrolharzes des Vergleichsbeispiels 4 erhalten wurden, und in denen die dispergierten Teilchen des konjugierten Dien-Kautschuks zu klein sind; des Vergleichsbeispiels 5, in dem der konjugierte Dien-Kautschuk einen geringen Anteil an 1,4-cis-Struktur aufweist, oder des Vergleichsbeispiels 2, in dem der Gehalt an konjugiertem Dien-Kautschuk gering ist, hinsichtlich der Stoßfestigkeit gegenüber einer fallenden Kugel oder der Weichheit minderwertig sind. Es ist auch ersichtlich, dass das expandierbare Harz des Vergleichsbeispiels 1, in dem die Kautschukteilchen zu groß sind, nach der Formgebung einer leichten Schrumpfung

unterliegen, und dass die expandierbaren Harze der Vergleichsbeispiele 3 und 6, die einen Mineralölgehalt von 4 Gew.-% aufweisen, nach der Formgebung beträchtliches Schrumpfen zeigen, und daher schlechte Expansionsformbarkeit aufweisen.

Es wurde nachgewiesen, dass die notwendige Abkühlzeit in den Beispielen 4 bis 9, in denen Butan als Haupttreibmittel eingesetzt wurde, kürzer ist als in den Beispielen 1 bis 3, in denen Pentan als einziges Treibmittel eingesetzt wurde. Der geschäumte Formkörper des Beispiels 9, in dem der interne Wassergehalt der expandierbaren Harzpartikel größer als 0,2 Gew.-% war, wies ein leicht verschlechtertes Aussehen auf, das heißt, ausgehöhlte Abschnitte auf der Oberfläche aufgrund des Schmelzens eines Teiles der geschäumten Partikel lagen vor.

Wie oben beschrieben, liefert das erfindungsgemäße expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharz geschäumte Formkörper, die ein hervorragendes Aussehen und eine hervorragende Festigkeit aufweisen. Insbesondere ist das expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharz, in dem der interne Wassergehalt kontrolliert wird, und das Butan als Haupttreibmittel enthält, dahingehend vorteilhaft, dass die erforderliche Abkühlzeit in einem Formgebungszyklus verringert werden kann.

Obwohl die Erfindung detailliert und unter Angabe spezieller Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es für den Fachmann ersichtlich, dass verschiedene Abweichungen und Modifikationen hiervon vorgenommen werden können, ohne ihren Umfang zu verlassen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, umfassend ein mit Kautschuk modifiziertes Styrolharz, umfassend ein Styrolharz, in dem 8 bis 15 Gew.-% einer Kautschukkomponente, die aus einem konjugierten Dien-Kautschuk besteht, der in einem Anteil von nicht weniger als 70 % eine 1,4-cis-Struktur aufweist, dispergiert sind, wobei der genannte konjugierte Dien-Kautschuk eine Teilchenform aufweist, die eine durchschnittliche Teilchengröße von 1,5 bis 3,0 μm aufweist, das genannte mit Kautschuk modifizierte Styrolharz einen Mineralölgehalt von nicht mehr als 3,0 Gew.-% und ein Z-durchschnittliches Molekulargewicht von 350.000 oder mehr aufweist, und die genannten expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel 1 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels enthalten, und einen internen Wassergehalt von nicht mehr als 0,2 Gew.-% aufweisen.
2. Expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel gemäß Anspruch 1, worin das genannte Treibmittel hauptsächlich aus Butan besteht.
3. Expandierbare, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel gemäß Anspruch 1, worin die genannten expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel weiterhin mindestens ein organisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen und Carbonsäureestern, die einen

Siedepunkt von nicht weniger als 80°C aufweisen, enthalten.

4. Geschäumte, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, erhalten durch Wärmeschäumung expandierbarer, mit Kautschuk modifizierter Styrolharzpartikel, umfassend ein mit Kautschuk modifiziertes Styrolharz, das ein Styrolharz umfasst, in dem 8 bis 15 Gew.-% einer Kautschukkomponente dispergiert sind, die aus einem konjugierten Dien-Kautschuk besteht, der in einem Anteil von nicht weniger als 70 % eine 1,4-cis-Struktur aufweist, wobei der genannte konjugierte Dien-Kautschuk eine Partikelform aufweist, die eine durchschnittliche Teilchengröße von 1,5 bis 3,0 μm aufweist, das genannte mit Kautschuk modifizierte Styrolharz einen Mineralölgehalt von nicht mehr als 3,0 Gew.-% und ein Z-durchschnittliches Molekulargewicht von 350.000 oder mehr aufweist, und die genannten expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel 1 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels enthalten und einen internen Wassergehalt von nicht mehr als 0,2 Gew.-% aufweisen.
5. Geschäumter Formkörper, umfassend geschäumte, mit Kautschuk modifizierte Styrolharzpartikel, der eine Dichte von 10 bis 600 kg/m^3 aufweist, wobei das genannte geschäumte, mit Kautschuk modifizierte Styrolharz durch Wärmeschäumung expandierbarer, mit Kautschuk modifizierter Styrolharzpartikel erhalten wird, die ein mit Kautschuk modifiziertes Styrolharz umfassen, das ein Styrolharz umfasst, in dem 8 bis 15 Gew.-% einer Kautschukkomponente dispergiert sind, die aus einem konjugierten Dien-Kautschuk besteht, der in einem Anteil von nicht weniger als 70 % eine 1,4-cis-

13.12.99

25

Struktur aufweist, der genannte konjugierte Dien-Kautschuk eine Teilchenform aufweist, die eine durchschnittliche Teilchengröße von 1,5 bis 3,0 μm aufweist, das genannte mit Kautschuk modifizierte Styrolharz einen Mineralölgehalt von nicht mehr als 3,0 Gew.-% und ein Z-durchschnittliches Molekulargewicht von 350.000 oder mehr aufweist, und die genannten expandierbaren, mit Kautschuk modifizierten Styrolharzpartikel 1 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels enthalten, und einen internen Wassergehalt von nicht mehr als 0,2 Gew.-% aufweisen.